

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-275553  
 (43)Date of publication of application : 30.09.2003

(51)Int.Cl. B01D 71/02  
 C01B 3/56  
 H01M 8/04

(21)Application number : 2002-078085

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
 INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 20.03.2002

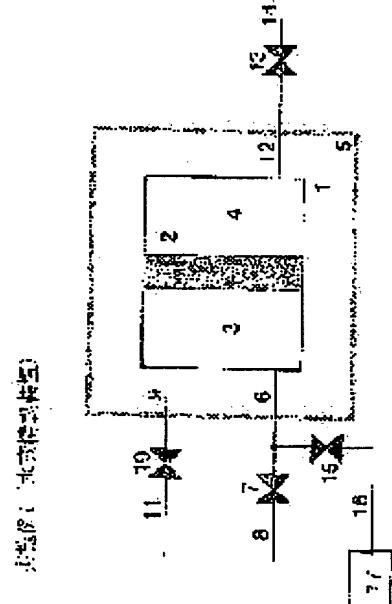
(72)Inventor : HARA SHIGEKI  
 ITO NAOJI

## (54) METHOD FOR PROTECTING APPARATUS UTILIZING HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE AND APPARATUS FOR THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for protecting an apparatus for separating hydrogen from gas containing hydrogen by using a hydrogen permeable membrane and an apparatus for the same.

**SOLUTION:** The method for protecting the apparatus utilizing the hydrogen permeable membrane comprises connecting an exhaust system to the space consecutive with the hydrogen permeable membrane to the apparatus using the hydrogen permeable membrane consisting of metal or alloy capable of developing hydrogen permeability, closing the space consecutive with the hydrogen permeable membrane by using a valve, etc., at the time of end of using the hydrogen permeable membrane and removing the residual gas by using the exhaust system at the temperature of  $T_c$  (critical temperature for use) or above and apparatus using this method.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.01.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The protection approach of hydrogen permeable film use equipment of being equipment using the hydrogen permeable film which consists of the metal or alloy which discovers hydrogen permeation ability, connecting an exhauster to the space connected with a hydrogen permeable film, closing the space first connected with a hydrogen permeable film at the time of hydrogen permeable film use termination using a bulb etc., and removing residual gas at the temperature more than Tc using an exhauster.

[Claim 2] a hydrogen permeable film -- palladium, vanadium, titanium, a zirconium, nickel, platinum, a ruthenium, niobium, a tantalum, magnesium, calcium, and a lanthanum -- since -- the protection approach of the hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 1 which is one sort of the becoming metal which crowds together and is chosen more, or an alloy, or two sorts or more.

[Claim 3] The protection approach of the hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 1 whose hydrogen permeable film use equipment is a hydrogen decollator, hydrogen isotope separation equipment, or a film reactor.

[Claim 4] The protection approach of the hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 1 whose hydrogen permeable film use equipment is a fuel cell system.

[Claim 5] The protection approach of the hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 1 which connected the exhauster to the both sides by the side of hydrogen supply of a hydrogen permeable film, and hydrogen permeation.

[Claim 6] The protection approach of hydrogen permeable film use equipment of having indicated space to claim 1 whose at least one of the bulbs for isolating from the exterior is a temperature-sensitive type bulb.

[Claim 7] The protection approach of the hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 1 which bypassed the gas supplied to a hydrogen permeable film unit while the space containing a hydrogen permeable film unit was isolated from the exterior using the bulb etc.

[Claim 8] The protection approach of hydrogen permeable film use equipment of having indicated the space which includes a hydrogen permeable film and a reforming catalyst at the time of hydrogen permeable film use termination to claim 1 isolated from the exterior using a bulb etc. in the equipment which has the reforming machine which generates the gas supplied to a hydrogen permeable film unit.

[Claim 9] The protection approach of hydrogen permeable film use equipment of having indicated the space which includes the catalyst of a hydrogen permeable film and a film reactor at the time of hydrogen permeable film use termination to claim 3 isolated from the exterior using a bulb etc.

[Claim 10] Hydrogen permeable film use equipment which is equipment using the hydrogen permeable film which consists of the metal or alloy which discovers hydrogen permeation ability, connects an exhauster to the space connected with a hydrogen permeable film, closes the space which contains a hydrogen permeable film first at the time of hydrogen permeable film use termination using a bulb, removes residual gas using this exhauster on it, and protects a hydrogen permeable film.

[Claim 11] a hydrogen permeable film -- palladium, vanadium, titanium, a zirconium, nickel, platinum, a ruthenium, niobium, a tantalum, magnesium, calcium, and a lanthanum -- since -- the hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 10 which is one sort of the becoming metal which crowds together and is chosen more, or an alloy, or two sorts or more.

[Claim 12] Hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 10 whose hydrogen permeable film use equipment is a hydrogen decollator, hydrogen isotope separation equipment, or a film reactor.

[Claim 13] Hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 10 whose hydrogen permeable film use equipment is a fuel cell system.

[Claim 14] Hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 10 which connected the exhauster to

the both sides by the side of hydrogen supply of a hydrogen permeable film, and hydrogen permeation. [Claim 15] Hydrogen permeable film use equipment which indicated space to claim 10 whose at least one of the bulbs for isolating from the exterior is a temperature-sensitive type bulb.

[Claim 16] Hydrogen permeable film use equipment indicated to claim 10 which bypassed the gas supplied to a hydrogen permeable film unit while the space containing a hydrogen permeable film unit was isolated from the exterior using the bulb etc.

[Claim 17] Hydrogen permeable film use equipment which indicated the space which includes a hydrogen permeable film and a reforming catalyst at the time of hydrogen permeable film use termination to claim 10 isolated from the exterior using a bulb etc. in the equipment which has the reforming machine which generates the gas supplied to a hydrogen permeable film unit.

[Claim 18] Hydrogen permeable film use equipment which indicated the space which includes the catalyst of a hydrogen permeable film and a film reactor at the time of hydrogen permeable film use termination to claim 12 isolated from the exterior using a bulb etc.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the protection approach of equipment and protective device which separate hydrogen from the gas which contains hydrogen using a hydrogen permeable film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a certain kind of metal membrane does not let other matter pass at all only through hydrogen, it has a hope for the application to hydrogen manufacture. However, the operating critical temperature which generally changes with each film in such a hydrogen permeability metal membrane There is (Tc), and if it exposes to a hydrogen ambient atmosphere below at this temperature, a strong fall, a crack, collapse, etc. may be produced. Therefore, a hydrogen permeable film is used at the temperature more than Tc, and in case it suspends equipment, after it removes hydrogen, it must lower membranous temperature. Generally, the temperature of a hydrogen permeable film introduces inert gas, such as an argon and nitrogen, into the inside of a more than [ Tc ], the hydrogen by the side of hydrogen supply of a hydrogen permeable film and hydrogen permeation is discharged and removed outside with these gas, and equipment is suspended by lowering temperature after that. While introducing air into the hydrogen supply side of a hydrogen permeable film in the case of a halt and driving out hydrogen, the method of also removing the hydrogen by the side of hydrogen permeation through a hydrogen permeable film is indicated by JP,2001-118594,A. Moreover, a steam is introduced into JP,2001-229951,A, hydrogen is driven out to it, and the method of consuming and removing this in a fuel cell generation-of-electrical-energy unit is indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach using inert gas, in order to consume a lot of inert gas at every system stop, the maintenance-service cost of the bomb exchange for it and the tooth space of bomb installation pose a problem. Moreover, by the approach of introducing air at the time of a halt of equipment, in order that the oxygen and hydrogen in air may react into a hydrogen permeable film unit, the temperature of a hydrogen permeable film rises greatly with heat of reaction, and there is a possibility of bringing about collapse of the film and the fall of hydrogen permeability ability. Furthermore, the method of consuming hydrogen in a fuel cell generation-of-electrical-energy unit had the problem that it could not use, in systems other than a fuel cell.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As an approach of removing hydrogen after hydrogen permeable film use, how to use exhausters other than the approach of introducing gas, such as the above nitrogen, and driving out hydrogen, such as a vacuum pump, and carry out suction removal can be considered. However, in practical hydrogen permeable film use equipment, in order to earn a hydrogen permeation rate, usually the mixed gas containing hydrogen is pressurized and supplied, and it did not use an exhaust together here. Therefore, in order to introduce an exhaust and to have operated this effectively because of protection of a hydrogen permeable film, the system suitable for it newly needed to be built. We resulted in the conclusion that it is the essence of a problem solving to associate exhaust air actuation and bulb actuation appropriately, as a result of examining a system from this viewpoint. Namely, what is necessary is to connect an exhaust to the space connected with a hydrogen permeable film, to isolate the space containing a hydrogen permeable film from the exterior using a bulb etc., to remove residual gas centering on hydrogen using this exhaust, to cool a hydrogen permeable film after that, and just to complete halt actuation of equipment first, at the time of hydrogen permeable film use termination. Since it is not necessary to expose a hydrogen permeable film to hydrogen at the temperature below Tc by carrying out like this, collapse of the film can be

prevented. The palladium system alloy film which has the outstanding hydrogen selectivity and a transmission rate as a hydrogen permeable film used here, The palladium film, the amorphous palladium-silicon system alloy film, the vanadium system alloy film, The vanadium film, the amorphous zirconium-nickel system alloy film, the zirconium film, The amorphous hafnium-nickel system alloy film, the niobium system alloy film, the niobium film, The tantalum film, the amorphous titanium-iron alloy film, the titanium-nickel alloy film, the titanium-silver alloy film, the amorphous rare earth-nickel system alloy film, the zirconium-iron-Magnesium alloy film, the zirconium-iron-calcium-alloys film, etc. are raised. Although these may be used independently, respectively, some alloy film including the vanadium-nickel alloy film may be used for a front face in the form which covered other metals, such as palladium and platinum. Moreover, the porous body which consists of an alumina etc. is used as a base material aiming at improvement in a hydrogen permeation rate, and the thing which made the front face fill up with or support palladium, platinum, a ruthenium, a rhodium, iridium, etc. in covering or its pore is also used as a hydrogen permeable film. With the film, since the film may collapse if, as for the operating critical temperature  $T_c$  and the permission hydrogen partial pressure at that time, all are exposed to a hydrogen ambient atmosphere at the low temperature near a room temperature, although it differs, as for the hydrogen permeable film using the metal or alloy which discovers such hydrogen permeation ability, a certain coping-with method is desired. In addition, a general phenomenon cannot expose a hydrogen permeability metal membrane to hydrogen near a room temperature, therefore the protection approach of this invention and a protective device may be needed to all hydrogen permeability metal membranes not only including the above-mentioned hydrogen permeable film but the thing developed from now on.

[0005]

[The gestalt of operation of this invention] In this invention, although the location which connects an exhauster is good anywhere if it is in space connected to the hydrogen permeable film, connecting with a hydrogen supply side is desirable. By carrying out like this, a hydrogen supply side can remove all also including gas other than hydrogen, and since the hydrogen by the side of hydrogen permeation moves to a hydrogen supply side through the film, this can also all remove it. Therefore, since the differential pressure of film both sides does not remain after a halt of equipment, the burden to the film can be suppressed. Moreover, of course, an exhauster is also connectable with the both sides by the side of hydrogen supply and hydrogen permeation. In this case, since residual gas can be removed promptly and membranous both sides are moreover made to a vacuum, it is more desirable. In order not to collapse a hydrogen permeable film, it is better as the residual hydrogen partial pressure at the time of a use halt is low. However, if cost and the ease of treatment are taken into consideration, it cannot be said that it is not much appropriate to use the high vacuum pump of a ultimate vacuum. Although a permission hydrogen partial pressure changes greatly with membranous classes, since it is several 10 kPa(s), near a room temperature, comparatively easy exhausters, such as an oil sealed rotary pump and an aspirator, can usually be used from several Pa.

[0006] Furthermore, it can be made the system which saves the electrical energy for a bulb drive, and does not need the electronics control for bulb actuation by using the temperature-sensitive type bulb which operates with heat as a bulb used for this invention. A temperature-sensitive type bulb detects the heat of a temperature sensor, operates bordering on the temperature  $T_0$  which has a proper in a bulb, can be opened more than by  $T_0$  and can use various things, such as a closing motion bulb closed less than [  $T_0$  ], a closing motion bulb which closes more than by  $T_0$  and is opened less than [  $T_0$  ], and a method bulb of three which changes passage before and behind  $T_0$ . As the principle of operation of a temperature-sensitive type bulb, there are a thing using the property which bimetal and a shape memory alloy deform with heat, a thing which moves an electro-magnetic valve with the power generated using the thermocouple, and, of course, these can be used, for example. However, the thing using a magnet and especially the thing using a gas adsorption medium are effective so that it may explain below. What is indicated by JP,8-270935,A can be used for the thing using a magnet. This prepares the ferromagnetic for temperature sensing which makes  $T_0$  the Curie point in the valve element arranged in the passage of gas, counters with this, and arranges another ferromagnetic. If two magnets hold a valve element to an open position by magnetism at the time of low temperature and temperature rises by carrying out like this, the saturation magnetization of the magnetic substance for temperature sensing will fall rapidly in the  $T_0$  neighborhood, it will separate from another ferromagnetic, and a valve element will move to a closed position according to the force of a spring etc. That is, a bulb can be opened and closed only with heat before and behind  $T_0$ . Since the temperature-sensitive type bulb using such a magnet can operate very sensitively repeatedly over a long period of time to temperature, operating temperature  $T_0$  is moreover decided by the magnetic property and the operating-temperature adjustment after equipment assembly is unnecessary, it is suitable for especially this invention.

In addition, although the bulb which closes at an elevated temperature to JP,8-270935,A, and is opened at low temperature is shown, it cannot be overemphasized that it can be made the bulb which opens at an elevated temperature and is closed at low temperature by easy amelioration, the method bulb of three into which passage is changed with temperature, and this invention is targetting all the bulb of them. Moreover, the amelioration besides it with various temperature-sensitive type bulbs using a magnet is proposed (for example, JP,10-300078,A), and they should be efficiently employed effectively in this invention. As a thing using a gas adsorption medium, many things based on the principle indicated by JP,61-270505,A are proposed. This is an actuator which encloses a hydrogen storing metal alloy and hydrogen in the cylinder which builds in a piston, is made to emit the hydrogen which was carrying out occlusion by heating a hydrogen storing metal alloy, extrudes a piston by the hydrogen pressure, is made to carry out occlusion of the hydrogen by cooling a hydrogen storing metal alloy conversely, and pulls back a piston with a fall of hydrogen pressure, a self-weight of a piston, etc. by it. Thus, by using the actuator which performs flexible actuation with heat, various things, such as a closing motion bulb and a method bulb of three, are producible like the temperature-sensitive type bulb using a magnet. The thing with this kind of sufficient bulb arranges a temperature sensor in the most desirable location, although the steady state of equipment is detected by connecting a cylinder (right hand side) with the container (temperature sensor) into which the hydrogen storing metal alloy was put for piping, and this is being able to prepare a right hand side in the free distant location. If piping is branched and two or more right hand sides are moreover connected to one temperature sensor, it will also become possible to move the right hand sides of these plurality all at once. Furthermore, by heating a temperature sensor using a thermoelement, it is also easy to make it the system which can be performed by not only heat but an electric valve control being parallel, and it is very convenient. In addition, although JP,61-270505,A uses a hydrogen storing metal alloy and hydrogen, it must not necessarily be this combination. The combination of other gas adsorption media and a gas is actually proposed until now. In this invention, the temperature-sensitive type bulbs using various gas adsorption media also including what will be developed from now on should be utilized effectively.

[0007] The bulb used for this invention is not necessarily a closing motion bulb. For example, while the hydrogen permeable film has not got warm at a fuel cell system yet, the gas supplied to a hydrogen permeable film unit may have to be bypassed, and this gas may have to be burned in a combustion chamber. When such, this invention can be effectively utilized by changing the passage of gas using the method bulb of three, other change bulbs, etc. Moreover, in case closing motion of the bulb in this invention exhausts residual gas using an exhauster, it is for protecting that gas flows without limits from the exterior. Therefore, only a hydrogen permeable film unit does not need to be isolated from the exterior. For example, piping which connects a reforming machine, a hydrogen permeable film unit, and them may be isolated from the exterior using a bulb etc., and the residual gas in space also including the inside of a reforming machine may be removed. If a methanol, water, etc. whose reforming machine is a fuel during the halt remain, it will adhere on the surface of a reforming catalyst, and the engine performance of a catalyst will fall. Therefore, the problem at the time of a reforming machine halt can also be solved to coincidence by removing the gas in a reforming machine using this invention. After similarly isolating space including the catalyst of a hydrogen permeable film and a film reactor from the exterior with a film reactor using a bulb etc. at the time of hydrogen permeable film use termination, it is good to remove residual gas using an exhauster.

[0008] As equipment using a hydrogen permeable film, a hydrogen decollator, hydrogen isotope separation equipment, a film reactor, etc. are raised, and this invention can be applied to these all. The hydrogen decollator for collecting the hydrogen manufacturing installation which takes out hydrogen from the mixed gas which contains the carbon dioxide obtained from methane, the methanol, the gasoline, etc. by steam reforming as a hydrogen decollator, and the hydrogen contained in the off-gas of a chemical processing plant, the hydrogen refiner from which the impurity contained in crude hydrogen is removed are raised. Hydrogen isotope separation equipment separates heavy hydrogen and protium, using that a hydrogen permeation rate changes with hydrogen isotopes. Although a film reactor arranges a catalyst and a demarcation membrane in one reactor, a hydrogen permeable film can be used as this demarcation membrane. By performing a chemical reaction using a film reactor, promotion and control of a reaction are expectable by removing only the hydrogen of the resultants from a reaction field, or supplying hydrogen to a reaction field through the film. Moreover, although there are various things, for example, there is a thing using the catalytic activity in which it is not filled up with a catalyst in a reactor, but the hydrogen permeable film itself dares have it etc. even if it tells a film reactor to a mouthful, it cannot be overemphasized that this invention is effective to such various film reactors.

[0009]

[Example] This invention is described concretely below. From the first, these are not a part of operation gestalten of this invention, and this invention is not necessarily limited to these.

(Example 1) Drawing 1 is the hydrogen refiner which applied this invention. The interior of the hydrogen permeable film unit 1 arranged in a thermostat 5 is divided by the hydrogen supply room 3 and the hydrogen permeation room 4 with the hydrogen permeable film 2. Crude hydrogen is supplied to the hydrogen supply room 3 through piping 8, the closing motion bulb 7, and piping 6, and is discharged through piping 9, the closing motion bulb 10, and piping 11 if needed. On the other hand, piping 12 is attached in the hydrogen permeation room 4, and the hydrogen further refined through the closing motion bulb 13 and piping 14 from here is taken out. Furthermore, piping 6 is connected to the vacuum pump 17 through the closing motion bulb 15 and piping 16. Although the palladium-silver system alloy film is usually used for a hydrogen permeable film, since the alpha-beta phase transition from which this ingredient causes film collapse below 200 degrees C happens, this serves as the operating critical temperature  $T_c$ .

[0010] Next, operating instructions are explained. All the closing motion bulbs 7, 10, 13, and 15 have closed before starting, and the space surrounded by these is maintained at the vacuum. First, after it heats the hydrogen permeable film unit 1 using a thermostat 5 and the temperature of a hydrogen permeable film 2 exceeds  $T_c$ , the closing motion bulb 7 is opened, while introducing the crude hydrogen which contains the impurity gas of an amount a little through piping 6, the closing motion bulb 13 is also opened wide and starting actuation is completed. If it operates by maintaining a hydrogen permeable film 2 more than  $T_c$ , high grade hydrogen will be obtained from piping 14. In addition, since impurity gas is accumulated in the hydrogen supply room 3 as crude hydrogen is processed, the closing motion bulb 10 is opened and the gas in the hydrogen supply room 3 is discharged continuously or intermittently. A lot of crude hydrogen can be processed over a long time by carrying out like this. In case equipment is suspended, the closing motion bulbs 7, 10, and 13 are closed, and after starting a vacuum pump 17, the closing motion bulb 15 is opened. Consequently, the residual gas by the side of hydrogen supply is removed. On the other hand, although the residual gas by the side of hydrogen permeation is hydrogen, in order that this may also move to the hydrogen supply room 3 through a hydrogen permeable film 2, even if the vacuum pump is connected only to the hydrogen supply side, the hydrogen by the side of hydrogen permeation is also removable. Therefore, if space which does in this way and is connected with a hydrogen permeable film can be made into a vacuum and the hydrogen permeable film unit 1 is cooled after that, it cannot expose to a hydrogen ambient atmosphere at low temperature, and collapse of a hydrogen permeable film 2 etc. can be prevented. Finally, the closing motion bulb 15 is closed, a vacuum pump 17 is suspended, and halt actuation of a hydrogen refiner is completed. Thus, since it becomes unnecessary to prepare inert gas etc. by using this invention at the time of a halt, compared with the conventional system, about [ that equipment can be miniaturized ] and a maintenance also becomes easy.

[0011] (Example 2) Drawing 2 is the hydrogen refiner which applied this invention, and adds amelioration to an example 1 a little. 7' and having used 13' and 15' as the temperature-sensitive type closing motion bulb, and having put these in into the thermostat 5 differ from an example 1. Here, temperature-sensitive type closing motion bulb 7' and 13' are opened more than by  $T_0$  [ lower than the temperature of the thermostat at the time of steady operation ] a little, and it closes less than [ it ], and on the other hand, temperature-sensitive type closing motion bulb 15' is closed more than by  $T_1$  [ lower than  $T_0$  ] further a little, and is opened less than [ it ]. In addition,  $T_1$  is sufficiently high temperature compared with  $T_c$ . In addition, in order to give explanation intelligible, let mostly temperature of the hydrogen permeable film unit 1, a hydrogen permeable film 2, and a thermostat 5 be a match here. Next, operating instructions are explained. Closing motion bulb 7', 10, and 13' closes before starting, and 15' is open. The hydrogen permeable film unit 1 must be heated using a thermostat 5 to start equipment. If the temperature of a thermostat 5 exceeds  $T_1$ , temperature-sensitive type closing motion bulb 15' will be closed automatically. Then, if  $T_0$  is exceeded, temperature-sensitive type closing motion bulb 7' and 13' open automatically, and while the crude hydrogen which contains the impurity gas of an amount a little through piping 6 is introduced, the hydrogen refined through the hydrogen permeable film 2 will be drawn out of equipment through piping 12. In this way, starting actuation is completed automatically. Like an example 1, the closing motion bulb 10 is opened at the time of steady operation, and it discharges the gas in the hydrogen supply room 3 continuously or intermittently. While suspending heating of a thermostat 5 where the closing motion bulb 10 is closed in case equipment is suspended, a vacuum pump 17 is started. If the temperature of a thermostat 5 amounts to  $T_0$ , temperature-sensitive type closing motion bulb 7' and 13' will be closed automatically, and further, if it amounts to  $T_1$ , temperature-sensitive type closing motion bulb 15' will open automatically. Consequently, since space connected with a hydrogen permeable film 2 can be made into a vacuum, even if it becomes the

temperature below  $T_c$  after that, it is not exposed to a hydrogen ambient atmosphere and collapse of a hydrogen permeable film 2 etc. can be prevented. Finally, a vacuum pump 17 is suspended and halt actuation of a hydrogen refiner is completed. In addition, if piping 16 is maintainable with a vacuum, since a vacuum pump 17 can prevent being able to make each pressure of the both sides of a hydrogen permeable film 2 into a vacuum, therefore unnecessary stress joining a hydrogen permeable film 2 and can prolong a membranous life, after a halt is more desirable [ a vacuum pump ]. Thus, since only starting and a halt of a thermostat 5 and a vacuum pump 17 can perform starting and a halt of a hydrogen refiner by using this invention, actuation becomes remarkably easy. And like an example 1, since it becomes unnecessary to prepare inert gas etc. at the time of a halt, compared with the conventional system, about [ that equipment can be miniaturized ] and a maintenance also becomes easy.

[0012] (Example 3) Drawing 3 is the example applied to film reactor 1' which disassembles a methanol and takes out hydrogen. Structure is almost the same as an example 1, and having enabled it that reaction chamber 3' is filled up with the methanolysis catalyst and to also exhaust a hydrogen permeation side through the closing motion bulb 18 only differ. Next, operating instructions are explained. All the closing motion bulbs 7, 10, 13, 15, and 18 have closed before starting, and the space surrounded by these is maintained at the vacuum. First, after it heats film reactor 1' using a thermostat 5 and the temperature of a hydrogen permeable film 2 exceeds  $T_c$ , while opening the closing motion bulb 7 and supplying the methanol of a gaseous state through piping 6, the closing motion bulbs 10 and 13 are also opened wide, and starting actuation is completed. If it reacts by keeping film reactor 1' at 200 degrees C or more suitable for a methanolysis reaction, conversion higher than about [ that reaction and separation can be performed within one reactor ] and the usual reactor will also be acquired. In case equipment is suspended, the closing motion bulbs 7, 10, and 13 are closed, and after starting a vacuum pump 17, the closing motion bulbs 15 and 18 are opened. Consequently, a reaction and hydrogen permeation side, both gas is removed and can make a vacuum space connected with a hydrogen permeable film 2. Therefore, if film reactor 1' is cooled after that, it cannot expose to a hydrogen ambient atmosphere at low temperature, and collapse of a hydrogen permeable film 2 etc. can be prevented. Finally, the closing motion bulbs 15 and 18 are closed, a vacuum pump 17 is suspended, and halt actuation of film reactor 1' is completed. As mentioned above, in order not to use inert gas like an example 1 by using this invention in a form as shown in the example 3, it can be made small and a maintenance hardly comes the need, either.

[0013] (Example 4) Although drawing 4 shows the system which supplies hydrogen to the fuel cell generation-of-electrical-energy unit 25 which applied this invention, fundamental structure is the same as an example 1. Having installed the reforming machine 20 in the hydrogen supply line differ first. In connection with this, the location of bulb 7" was moved to up to the original fuel supply line of the reforming machine 20. Furthermore, 7 "and 10" was used as the method bulb of three, and these were connected for the bypass piping 19. Piping of the direction which method bulb of three 7" does not connect piping 22 to the bypass piping 19 or piping 21, and is not connected with piping 22 is closed by this bulb. The same is said of method bulb of three 10", piping 11 is connected to the bypass piping 19 or piping 9, and piping 11 and piping which is not connected are closed by this bulb. Moreover, piping 11 branches on the way and another side is supplied to the combustion chamber 24 for heating a thermostat 5 in the combustion chamber 23 for one side to heat the reforming machine 20. In addition, this example also enables it to have exhausted the both sides of a hydrogen permeable film 2 through the closing motion bulbs 15 and 18 and piping 16. Next, operating instructions are explained. the time of equipment starting -- a bulb 7 -- it is isolated from the exterior and the space connected with the reforming machine 20 and a hydrogen permeable film 2 is maintained by ", 10", and 13, 15 and 18 at the vacuum. Since piping 22 is connected to piping 11 by method bulb of three 7 "and 10" through the bypass piping 19 at this time, original fuels, such as methane, a methanol, and a gasoline, are supplied to combustion chambers 23 and 24 through these piping with a steam, and heat the reforming machine 20 and a thermostat 5. After the temperature which is a hydrogen permeable film 2 exceeds  $T_c$ , method bulb of three 7 "and 10" is changed, the closing motion bulb 13 is opened, and it shifts to steady operation. The gas supplied from piping 22 turns into mixed gas which uses hydrogen as a principal component by a steam-reforming reaction etc. in the reforming machine 20, and is led to the hydrogen supply room 3 through piping 6 by this. It dissociates through a hydrogen permeable film 2, and the great portion of hydrogen contained in this is sent to the fuel cell generation-of-electrical-energy unit 25 through piping 12, the closing motion bulb 13, and piping 14, and it is used for a generation of electrical energy. The gas which did not penetrate a hydrogen permeable film 2 is supplied to combustion chambers 23 and 24 via piping 9, method bulb of three 10", and piping 11, and is used for heating of the reforming machine 20 and a thermostat 5. In case equipment is suspended, method bulb of three 7 "and 10" is changed

first, piping 22, 19, and 11 is connected, and the closing motion bulb 13 is closed. Consequently, the field connected with the reforming machine 20 and a hydrogen permeable film 2 is isolated from the exterior. Then, a vacuum pump 17 is started and the gas in the space connected with the reforming machine 20 and a hydrogen permeable film 2 is removed by opening the closing motion bulbs 15 and 18. In this way, since it does not expose to a hydrogen ambient atmosphere at low temperature by lowering the temperature of a hydrogen permeable film 2 and the reforming machine 20 after removing residual gas enough, collapse of a hydrogen permeable film 2 can be prevented. Halt actuation of the hydrogen distribution system of a fuel cell is completed by closing the closing motion bulbs 15 and 18 finally, and suspending a vacuum pump 17. In the fuel cell system using a hydrogen permeable film, the gas discharged through piping 9 from the hydrogen permeable film unit 1 contains inflammable gas centering on hydrogen. This is usually used in order to warm the reforming machine 20 and a thermostat 5 2, i.e., a hydrogen permeable film. Therefore, in order to warm these at the time of starting of equipment, even when the temperature of a hydrogen permeable film 2 does not fulfill  $T_c$  even if, it is necessary to supply this inflammable gas to combustion chambers 23 and 24. An example 4 takes this into consideration. Furthermore, since residual gas, such as a methanol in the reforming machine 20 and water, is also removable to coincidence in the case of an equipment halt by having arranged method bulb of three 7" to the original fuel supply line, these adhere on the surface of a reforming catalyst, and do not reduce the engine performance of a catalyst. As mentioned above, it can stop now easily by applying this invention to a fuel cell system in a form as shown in the example 4, without spoiling the engine performance of a reforming catalyst or a hydrogen permeable film 2.

[0014]

[Effect of the Invention] This invention offers the approach and equipment which protect a hydrogen permeable film in hydrogen permeable film use equipment, without using inert gas. This can realize miniaturization of about [ making unnecessary maintenance services, such as exchange of an inactive chemical cylinder, ] and equipment, and low cost-ization.

---

[Translation done.]

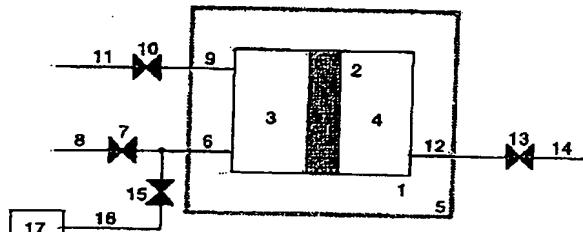
## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

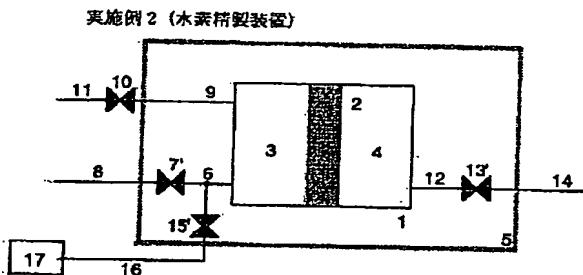
## DRAWINGS

実施例1(水素精製装置)



[Drawing 1]

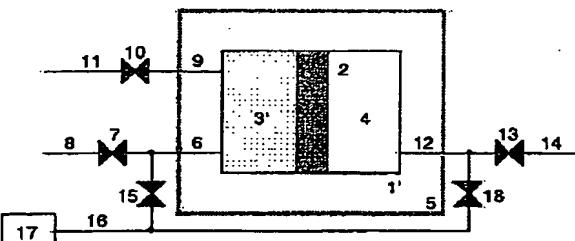
実施例2(水素精製装置)



[Drawing 2]

実施例1(膜反応器)

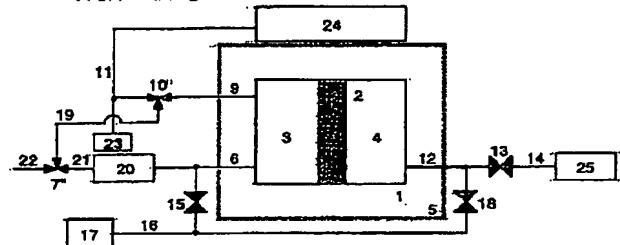
実施例3(膜反応器)



[Drawing 3]

#### 実施例4 (燃料電池の水素供給システム)

#### 実施例4 (燃料電池の水素供給システム)



[Drawing 4]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-275553

(P2003-275553A)

(43)公開日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 0 1 D 71/02  
C 0 1 B 3/56  
H 0 1 M 8/04

識別記号  
5 0 0

F I  
B 0 1 D 71/02  
C 0 1 B 3/56  
H 0 1 M 8/04

テマコード(参考)  
4 D 0 0 6  
Z 4 G 1 4 0  
J 5 H 0 2 7

審査請求 有 請求項の数18 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願2002-78085(P2002-78085)  
(22)出願日 平成14年3月20日 (2002.3.20)

(71)出願人 301021533  
独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1  
(72)発明者 原 重樹  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内  
(72)発明者 伊藤 直次  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内

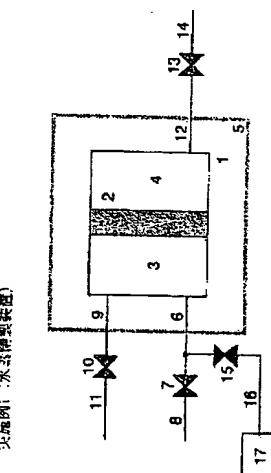
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素透過膜利用装置の保護方法およびその装置

(57)【要約】

【課題】 水素透過膜を用いて水素を含む気体より水素を分離する装置の保護方法及びその装置を提供する。

【解決手段】 水素透過能を発現する金属または合金からなる水素透過膜を用いた装置であって、水素透過膜につながる空間に排気装置を接続し、水素透過膜使用終了時に、まず水素透過膜につながる空間をバルブ等を用いて閉鎖し、Tc以上の温度で、排気装置を用いて残留ガスを除去する水素透過膜利用装置の保護方法およびこの方法を用いた装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素透過能を発現する金属または合金からなる水素透過膜を用いた装置であって、水素透過膜につながる空間に排気装置を接続し、水素透過膜使用終了時に、まず水素透過膜につながる空間をバルブ等を用いて閉鎖し、 $T_c$ 以上の温度で、排気装置を用いて残留ガスを除去する水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項2】 水素透過膜がパラジウム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、白金、ルテニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、カルシウム、ランタン、からなる群れより選ばれる金属又は合金の1種又は2種以上である請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項3】 水素透過膜利用装置が水素分離装置、水素同位体分離装置あるいは膜反応器である請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項4】 水素透過膜利用装置が燃料電池システムである請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項5】 排気装置を水素透過膜の水素供給側と水素透過側の両側に接続した請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項6】 空間を外部から隔離するためのバルブのうち少なくとも1つが感温式バルブである請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項7】 水素透過膜ユニットを含む空間がバルブ等を用いて外部から隔離されている間、水素透過膜ユニットに供給されるガスをバイパスするようにした請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項8】 水素透過膜ユニットに供給するガスを生成する改質器を有している装置において、水素透過膜使用終了時に水素透過膜および改質触媒を含む空間をバルブ等を用いて外部から隔離する請求項1に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項9】 水素透過膜使用終了時に水素透過膜および膜反応器の触媒を含む空間をバルブ等を用いて外部から隔離する請求項3に記載した水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項10】 水素透過能を発現する金属または合金からなる水素透過膜を用いた装置であって、水素透過膜につながる空間に排気装置を接続し、水素透過膜使用終了時に、まず水素透過膜を含む空間をバルブを用いて閉鎖し、その上でこの排気装置を用いて残留ガスを除去して水素透過膜を保護する水素透過膜利用装置。

【請求項11】 水素透過膜がパラジウム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、白金、ルテニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、カルシウム、ランタン、からなる群れより選ばれる金属又は合金の1種又は2種以上である請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項12】 水素透過膜利用装置が水素分離装置、水

素同位体分離装置あるいは膜反応器である請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項13】 水素透過膜利用装置が燃料電池システムである請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項14】 排気装置を水素透過膜の水素供給側と水素透過側の両側に接続した請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項15】 空間を外部から隔離するためのバルブのうち少なくとも1つが感温式バルブである請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項16】 水素透過膜ユニットを含む空間がバルブ等を用いて外部から隔離されている間、水素透過膜ユニットに供給されるガスをバイパスするようにした請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項17】 水素透過膜ユニットに供給するガスを生成する改質器を有している装置において、水素透過膜使用終了時に水素透過膜および改質触媒を含む空間をバルブ等を用いて外部から隔離する請求項10に記載した水素透過膜利用装置。

【請求項18】 水素透過膜使用終了時に水素透過膜および膜反応器の触媒を含む空間をバルブ等を用いて外部から隔離する請求項12に記載した水素透過膜利用装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素透過膜を用いて水素を含む気体より水素を分離する装置の保護方法及び保護装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ある種の金属膜は水素のみを通して他の物質を全く通さないことから、水素製造への応用に期待が寄せられている。しかしながら、このような水素透過性金属膜には一般にそれぞれの膜によって異なる使用限界温度 ( $T_c$ ) があり、この温度以下で水素雰囲気にさらすと強度の低下、割れ、崩壊等を生じる可能性がある。したがって、水素透過膜は  $T_c$  以上の温度で使用し、装置を停止する際には水素を除去してから膜の温度を下げなければならない。一般には、水素透過膜の温度が  $T_c$  以上のうちにアルゴンや窒素といった不活性ガスを導入して、水素透過膜の水素供給側および水素透過側の水素をこれらのガスとともに外部に排出して除去し、その後で温度を下げるにより装置の停止を行う。特開2001-18594号公報には、停止の際に水素透過膜の水素供給側に空気を導入して水素を追い出すとともに、水素透過側の水素も水素透過膜を通して除去する方法が開示されている。また、特開2001-229951号公報には、水蒸気を導入して水素を追い出し、これを燃料電池発電ユニットで消費して除去する方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、不活性ガスを用いる方法では、システム停止のたびに大量の不

活性ガスを消費するため、そのためのボンベ交換の保守作業コストやボンベ設置のスペースが問題となる。また、装置の停止時に空気を導入する方法では、水素透過膜ユニット内において空気中の酸素と水素が反応するため、反応熱により水素透過膜の温度が大きく上昇し、膜の崩壊や水素透過性能の低下をもたらすおそれがある。さらに、燃料電池発電ユニットで水素を消費する方法は、燃料電池以外のシステムでは用いることができないという問題を抱えていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】水素透過膜使用後に水素を除去する方法としては、上記のような窒素等のガスを導入して水素を追い出す方法の他に、真空ポンプ等の排気装置を用いて吸引除去する方法が考えられる。ところが、実用的な水素透過膜利用装置においては、水素透過速度を稼ぐために水素を含む混合ガスを加圧して供給するのが普通であり、ここに排気装置を併用することはなかった。したがって、排気装置を導入し、これを水素透過膜の保護のために有効に機能させるには、それ相応のシステムを新たに構築する必要があった。我々はこの観点からシステムの検討を行った結果、排気操作とバルブ操作を適切に関連づけることが問題解決の本質であるという結論に至った。すなわち、水素透過膜につながる空間に排気装置を接続し、水素透過膜使用終了時に、まず、水素透過膜を含む空間をバルブ等を用いて外部から隔離し、この排気装置を用いて水素を中心とする残留ガスを除去し、その後で水素透過膜を冷まして装置の停止動作を完了すればよい。こうすることにより、 $T_c$ 以下の温度で水素透過膜を水素にさらさずにすむため、膜の崩壊を防ぐことができる。ここで用いられる水素透過膜としては、優れた水素選択性と透過速度を有するパラジウム系合金膜、パラジウム膜、アモルファスパラジウム-シリコン系合金膜、バナジウム系合金膜、バナジウム膜、アモルファスジルコニウム-ニッケル系合金膜、ジルコニウム膜、アモルファスハフニウム-ニッケル系合金膜、ニオブ系合金膜、ニオブ膜、タンタル膜、アモルファスチタン-鉄合金膜、チタン-ニッケル合金膜、チタン-銀合金膜、アモルファス希土類-ニッケル系合金膜、ジルコニウム-鉄-マグネシウム合金膜、ジルコニウム-鉄-カルシウム系合金膜等があげられる。これらはそれぞれ単独で用いられることがあるが、バナジウム-ニッケル合金膜をはじめとするいくつかの合金膜は、表面にパラジウムや白金などといった他の金属を被覆した形で用いられることがある。また、水素透過速度の向上を目指して、アルミナ等からなる多孔質体を支持体とし、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム等をその表面に被覆、あるいはその細孔内に充填または担持させたものも水素透過膜として用いられる。このような水素透過能を発現する金属または合金を利用した水素透過膜は、膜によって使用限界温度 $T_c$ やその時の許容水

素分圧は異なるが、いずれも室温付近の低温で水素雰囲気にさらすと膜が崩壊する可能性があるため、何らかの対処法が熱望されていたものである。なお、水素透過性金属膜を室温付近で水素にさらすことができないのは一般的な現象であり、したがって、上記の水素透過膜に限らず、今後開発されるものも含め、あらゆる水素透過性金属膜に対して本発明の保護方法及び保護装置が必要となる可能性がある。

## 【0005】

【本発明の実施の形態】本発明において、排気装置を接続する場所は水素透過膜につながっている空間内ならどこでもよいが、水素供給側に接続するのが好ましい。こうすることにより、水素供給側は水素以外のガスも含めて全てを除去でき、水素透過側の水素は膜を通して水素供給側に移動するのでこれも全て除去できる。したがって、装置の停止後に膜両側の圧力差が残らないため、膜への負担を抑えることができる。また、排気装置はもちろん水素供給側および水素透過側の両側に接続することもできる。この場合、速やかに残留ガスを除去でき、しかも膜の両側を真空にできるのでより好ましい。水素透過膜を崩壊させないためには、使用停止時の残留水素分圧が低ければ低いほどよい。しかしながら、コストや扱い易さを考慮すると、到達真空度の高い真空ポンプを用いることはあまり適切とは言えない。許容水素分圧は膜の種類によって大きく異なるが、室温付近では数Paから数10kPaであるので、通常は油回転ポンプやアスピレータ等の比較的簡単な排気装置を用いることができる。

【0006】さらに、本発明に用いるバルブとして熱で動作する感温式バルブを用いることにより、バルブ駆動のための電気エネルギーを節約し、かつバルブ操作のための電子制御を必要としないシステムにすることができる。感温式バルブは感温部の熱を検知し、バルブに固有のある温度 $T_0$ を境に動作するので、 $T_0$ 以上では開き $T_0$ 以下では閉じる開閉バルブ、 $T_0$ 以上では閉じ $T_0$ 以下では開く開閉バルブ、 $T_0$ の前後で流路を切り替える3方バルブなど様々なものを用いることができる。感温式バルブの動作原理としては、たとえばバイメタルや形状記憶合金が熱とともに変形する性質を利用したものや、熱電対を用いて発生した電力で電磁バルブを動かすもの等があり、もちろんこれらを用いることができる。しかしながら、以下に説明するように、磁石を用いたものおよび気体吸着媒体を用いたものは特に有効である。磁石を用いたものは、たとえば特開平8-270935号公報に開示されているものを用いることができる。これは、ガスの流路内に配置した弁体に $T_0$ をキュリーポイントとする温度感知用強磁性体を設け、これと対向して別の強磁性体を配置したものである。こうすることにより、低温時には2つの磁石が磁力により弁体を開位置に保持し、温度が上昇すると、 $T_0$ 付近で温度感知用磁性体の飽和磁化が急激に低下してもう一方の強磁性体から離れ、バネ等の力により弁

体が閉位置に移動する。すなわち、バルブの開閉を $T_0$ の前後で熱のみによって行うことができる。このような磁石を用いた感温式バルブは温度に対して極めて敏感に、かつ長期にわたって繰り返し動作でき、しかも、動作温度 $T_0$ は磁石の性質で決まるので、装置組立後の動作温度調整が不要なこと等から、本発明には特に適している。なお、特開平8-270935号公報には高温で閉じ、低温で開くバルブについて示されているが、簡単な改良により、高温で開き低温で閉じるバルブや、温度によって流路を変える3方バルブ等にすることができ、本発明がそれらすべてのバルブを対象としていることは言うまでもない。また、磁石を用いた感温式バルブはそれ以外にも様々な改良が提案されており(たとえば、特開平10-300078号公報)、それらは本発明において有効に生かされるべきである。気体吸着媒体を用いたものとしては、特開昭61-270505号公報に開示された原理に基づくものが数多く提案されている。これは、ピストンを内蔵するシリンダー内に水素吸蔵合金と水素を封入し、水素吸蔵合金を加熱することにより吸蔵していた水素を放出させ、その水素圧でピストンを押し出し、逆に水素吸蔵合金を冷却することにより水素を吸蔵させ、それによる水素圧の低下やピストンの自重等によりピストンを引き戻すアクチュエータである。このように熱により伸縮動作をおこなうアクチュエータを用いることにより、磁石を用いた感温式バルブと同様、開閉バルブ、3方バルブ等様々なものを作製することができる。この種のバルブが良いのは、水素吸蔵合金を入れた容器(感温部)とシリンダー(動作部)を配管で接続することにより、装置の定常状態を検知するのに最も好ましい位置に感温部を配置し、これとは離れた自由な位置に動作部を設けることができる。その上、配管を分岐して、1つの感温部に対して複数の動作部を接続すれば、それら複数の動作部を一斉に動かすことも可能となる。さらに、感温部を熱電素子を用いて加熱することにより、熱のみでなく電気的なバルブ制御も平行して行えるようなシステムにすることも容易であり、非常に便利である。なお、特開昭61-270505号公報は水素吸蔵合金と水素を用いているが、かならずしもこの組み合わせでなければならないわけではない。実際、他の気体吸着媒体と気体の組み合わせがこれまでにも提案されている。本発明では、これから開発されるものも含め、様々な気体吸着媒体を利用した感温式バルブを有効に活用すべきである。

【0007】本発明に用いられるバルブは、必ずしも開閉バルブとは限らない。たとえば、燃料電池システムでは水素透過膜がまだ暖まっていない間、水素透過膜ユニットへ供給されるガスをバイパスして、燃焼室でこのガスを燃焼しなければならない場合がある。このような時は、3方バルブやその他の切替バルブ等を用いてガスの流路を切り替えることにより、本発明を有効に活用することができる。また、本発明におけるバルブの開閉は、

排気装置を用いて残留ガスを排気する際に外部からガスが際限なく流入するのを防ぐためである。したがって、外部から隔離されるのが水素透過膜ユニットのみである必要はない。たとえば、改質器、水素透過膜ユニットおよびそれらをつなぐ配管をバルブ等を用いて外部から隔離し、改質器内も含めた空間内の残留ガスを除去しても構わない。改質器は、その停止中に燃料であるメタノールや水等が残留していると、改質触媒の表面に付着して触媒の性能が低下する。したがって、本発明を用いて改質器内の気体も除去することにより、改質器停止時の問題をも同時に解決し得る。同様に、膜反応器では、水素透過膜使用終了時に水素透過膜および膜反応器の触媒を含む空間をバルブ等を用いて外部から隔離した後、排気装置を用いて残留ガスを除去するとよい。

【0008】水素透過膜を用いる装置としては、水素分離装置、水素同位体分離装置、膜反応器等があげられ、本発明はこのいずれにも適用可能である。水素分離装置としては、メタン、メタノール、ガソリン等から水蒸気改質により得られた二酸化炭素等を含む混合ガスから水素を取り出す水素製造装置、化学プラントのオフガスに含まれる水素を回収するための水素分離装置、粗製水素に含まれる不純物を除去する水素精製装置等があげられる。水素同位体分離装置は水素透過速度が水素同位体によって異なることを利用して、たとえば重水素と軽水素を分離するものである。膜反応器は触媒と分離膜を1つの反応器内に配置したものであるが、この分離膜として水素透過膜を用いることができる。膜反応器を用いて化学反応を行うことにより、反応生成物のうちの水素のみを反応領域から除去したり、膜を通して水素を反応領域に供給したりすることによって、反応の促進や制御が期待できる。また、一口に膜反応器と言っても様々なものがあり、たとえば、敢えて触媒を反応器内に充填するのではなく水素透過膜自体が持つ触媒活性を利用したものなどもあるが、本発明がこのような様々な膜反応器に対して有効であることは言うまでもない。

【0009】

【実施例】以下に本発明について具体的に記述する。もとより、これらは本発明の実施形態の一部であり、本発明がこれらに限定されるわけではない。

【実施例1】図1は本発明を適用した水素精製装置である。恒温槽5の中に配置された水素透過膜ユニット1の内部は水素透過膜2で水素供給室3と水素透過室4に分断されている。粗製水素は配管8、開閉バルブ7および配管6を通して水素供給室3に供給され、必要に応じて配管9、開閉バルブ10および配管11を通して排出される。一方、水素透過室4には配管12が取り付けられており、ここからさらに開閉バルブ13および配管14を通して精製された水素を取り出す。さらに、配管6は開閉バルブ15および配管16を通して真空ポンプ17に接続されている。水素透過膜には通常パラジウム-銀系合金膜が用いられるが、

この材料は200°C以下では膜崩壊の原因となる $\alpha$ - $\beta$ 相転移が起こるため、これが使用限界温度 $T_c$ となる。

【0010】次に操作方法について説明する。起動前、開閉バルブ7、10、13、15の全ては閉じており、これらに囲まれた空間は真空に保たれている。まず、水素透過膜ユニット1を恒温槽5を用いて加熱し、水素透過膜2の温度が $T_c$ を越えた後、開閉バルブ7を開き、配管6を通して若干量の不純物ガスを含む粗製水素を導入するとともに、開閉バルブ13も開放し、起動操作を完了する。水素透過膜2を $T_c$ 以上に保って運転を行えば、配管14より高純度水素が得られる。なお、粗製水素を処理するにつれて不純物ガスが水素供給室3に蓄積されるので、開閉バルブ10を開いて連続的または間欠的に水素供給室3内のガスを排出する。こうすることにより多量の粗製水素を長時間にわたって処理することができる。装置を停止する際には、開閉バルブ7、10、13を閉じ、真空ポンプ17を起動した後開閉バルブ15を開く。その結果、水素供給側の残留ガスは除去される。一方、水素透過側の残留ガスは水素であるが、これも水素透過膜2を通して水素供給室3へ移動するため、真空ポンプが水素供給側にしか接続されていないとも、水素透過側の水素も除去できる。したがって、このようにして水素透過膜につながる空間を真空にすことができ、その後で水素透過膜ユニット1を冷却すれば、低温で水素雰囲気にさらすことがなく、水素透過膜2の崩壊等を防ぐことができる。最後に、開閉バルブ15を閉じ、真空ポンプ17を停止して、水素精製装置の停止操作を完了する。このように本発明を用いることにより、停止時に不活性ガス等を準備する必要がなくなるため、従来のシステムに比べて装置を小型化できるばかりか、メンテナンスも容易になる。

【0011】(実施例2)図2は本発明を適用した水素精製装置であり、実施例1に若干改良を加えたものである。実施例1と異なるのは、7'、13'および15'を感温式開閉バルブとし、これらを恒温槽5の中に入れたことである。ここで、感温式開閉バルブ7'および13'は、定常運転時の恒温槽の温度より若干低い $T_0$ 以上で開き、それ以下で閉じるものであり、一方、感温式開閉バルブ15'は、 $T_0$ よりさらに若干低い $T_1$ 以上で閉じ、それ以下で開くものである。なお、 $T_1$ は $T_c$ に比べて十分高い温度である。なお、ここでは、説明を分かりやすくするために、水素透過膜ユニット1、水素透過膜2および恒温槽5の温度はほぼ一致するものとする。次に操作方法について説明する。起動前、開閉バルブ7'、10および13'は閉じ、15'は開いている。装置を起動するには恒温槽5を用いて水素透過膜ユニット1を加熱しさえすればよい。恒温槽5の温度が $T_1$ を越えると、感温式開閉バルブ15'は自動的に閉じる。続いて $T_0$ を越えると、感温式開閉バルブ7'および13'が自動的に開き、配管6を通して若干量の不純物ガスを含む粗製水素が導入されるとともに、水素透過膜2を通して精製された水素が配管12を通して装置外へと導

かれる。こうして起動操作は自動的に完了する。定常運転時は、実施例1と同様、開閉バルブ10を開いて連続的または間欠的に水素供給室3内のガスを排出する。装置を停止する際には、開閉バルブ10を閉じた状態で、恒温槽5の加熱を停止するとともに、真空ポンプ17を起動する。恒温槽5の温度が $T_0$ に達すると感温式開閉バルブ7'および13'は自動的に閉じ、さらに、 $T_1$ に達すると感温式開閉バルブ15'が自動的に開く。その結果、水素透過膜2につながる空間を真空にすことができるので、その後で $T_c$ 以下の温度にならざることなく、水素透過膜2の崩壊等を防ぐことができる。最後に、真空ポンプ17を停止して、水素精製装置の停止操作を完了する。なお、真空ポンプ17は、停止後も配管16を真空のまま維持できるものであれば、水素透過膜2の両側の圧力をいずれも真空にしておくことができる、したがって、不必要な応力が水素透過膜2に加わるのを防ぎ、膜の寿命を延ばすことができるのでより好ましい。このように本発明を用いることにより、恒温槽5および真空ポンプ17の始動・停止のみによって水素精製装置の起動・停止を行うことができるため、操作が著しく容易になる。しかも、実施例1と同様、停止時に不活性ガス等を準備する必要がなくなるため、従来のシステムに比べて装置を小型化できるばかりか、メンテナンスも容易になる。

【0012】(実施例3)図3はメタノールを分解して水素を取り出す膜反応器1'へ応用した例である。構造は実施例1とほとんど同じであり、異なるのは、反応室3'にメタノール分解触媒が充填されていることと、開閉バルブ18を介して水素透過側も排気できるようにしたことのみである。次に操作方法について説明する。起動前、開閉バルブ7、10、13、15、18の全ては閉じており、これらに囲まれた空間は真空に保たれている。まず、膜反応器1'を恒温槽5を用いて加熱し、水素透過膜2の温度が $T_c$ を越えた後、開閉バルブ7を開き、配管6を通して気体状態のメタノールを供給するとともに、開閉バルブ10および13も開放し、起動操作を完了する。膜反応器1'をメタノール分解反応に適した200°C以上に保って反応を行えば、反応と分離を一つの反応器内で行えるばかりか、通常の反応器より高い反応率も得られる。装置を停止する際には、開閉バルブ7、10、13を閉じ、真空ポンプ17を起動した後開閉バルブ15および18を開く。その結果、反応側および水素透過側両方のガスは除去され、水素透過膜2につながる空間を真空にすことができ。したがって、その後で膜反応器1'を冷却すれば、低温で水素雰囲気にさらすことがなく、水素透過膜2の崩壊等を防ぐことができる。最後に、開閉バルブ15および18を閉じ、真空ポンプ17を停止して、膜反応器1'の停止操作を完了する。以上のように、本発明を実施例3で示されたような形で用いることにより、実施例1と同様、不活性ガスを用いないため、小型にすことができ、かつメンテナ

ンスもほとんど必要なくなる。

【0013】(実施例4)図4は本発明を適用した燃料電池発電ユニット25に水素を供給するシステムを示したものであるが、基本的な構造は実施例1と同じである。異なるのは、まず、水素供給ラインに改質器20を設置したことである。これにともなってバルブ7'の位置を改質器20の原燃料供給ライン上へ移動した。さらに、7'および10'を3方バルブとし、これらをバイパス配管19で接続した。3方バルブ7'は配管22をバイパス配管19あるいは配管21に接続するものであり、配管22と接続されていない方の配管はこのバルブによって閉じられている。3方バルブ10'も同様で、配管11をバイパス配管19あるいは配管9に接続し、配管11と接続されていない配管はこのバルブにより閉じられる。また、配管11は途中で分岐して、一方は改質器20を加熱するための燃焼室23に、他方は恒温槽5を加熱するための燃焼室24に供給されている。なお、本実施例でも開閉バルブ15、18および配管16を通して水素透過膜2の両側を排気できるようにしてある。次に操作方法について説明する。装置起動時にはバルブ7'、10'、13、15、18によって改質器20および水素透過膜2につながる空間は外部から隔離されており、真空に維持されている。この時、3方バルブ7'および10'によって配管22はバイパス配管19を通して配管11に接続されているので、メタン、メタノール、ガソリン等の原燃料は水蒸気とともにこれらの配管を通して、燃焼室23および24に供給され、改質器20および恒温槽5を加熱する。水素透過膜2の温度がTcを超えた後、3方バルブ7'および10'を切り替え、開閉バルブ13を開き、定常運転へと移行する。これによって、配管22から供給されるガスは改質器20において水蒸気改質反応等により水素を主成分とする混合ガスとなり、配管6を通して水素供給室3に導かれる。この中に含まれている水素の大半は水素透過膜2を通して分離され、配管12、開閉バルブ13および配管14を通して燃料電池発電ユニット25へ送られ、発電に使用される。水素透過膜2を透過しなかったガスは配管9、3方バルブ10'および配管11を経由して燃焼室23および24に供給され、改質器20および恒温槽5の加熱に使用される。装置を停止する際には、まず3方バルブ7'および10'を切り替えて、配管22、19および11を接続し、開閉バルブ13を閉じる。その結果、改質器20および水素透過膜2につながる領域は外部から隔離される。続いて真空ポンプ17を起動し、開閉バルブ15および18を開くことにより改質器20および水素透過膜2につながる空間内のガスは除去される。こうして残留ガスを十分除去した後で水素透過膜2および改質器20の温度を下げることにより、低温で水素雰囲気にさらすことがないので、水素透過膜2の崩壊を防ぐことができる。最後に開閉バルブ15および18を閉じ、真空ポンプ17を停止することにより、燃料電池の水素供給システムの停止操作を完了する。水素透過膜を利用した燃料電池システムで

は、水素透過膜ユニット1から配管9を通して排出されるガスは水素を中心とした可燃性ガスを含む。これは通常、改質器20や恒温槽5すなわち水素透過膜2を暖めるために用いられる。したがって、装置の起動時にこれらを暖めるためには、水素透過膜2の温度がたとえTcに満たないときにもこの可燃性ガスを燃焼室23および24に供給する必要がある。実施例4はこのことを考慮したものである。さらに、3方バルブ7'を原燃料供給ラインに配置したことにより、装置停止の際に改質器20内のメタノールや水等の残留ガスも同時に除去できるので、これらが改質触媒の表面に付着して触媒の性能を低下させることもない。以上のように、本発明を実施例4で示されたような形で燃料電池システムに応用することにより、改質触媒や水素透過膜2の性能を損なわずに、容易に停止できるようになる。

#### 【0014】

【本発明の効果】本発明は、水素透過膜利用装置において、不活性ガスを使用することなく水素透過膜を保護する方法及び装置を提供する。これは、不活性ガスボンベの交換等の保守作業を不要とするばかりか、装置の小型化、低コスト化を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1(水素精製装置)

【図2】実施例2(水素精製装置)

【図3】実施例3(膜反応器)

【図4】実施例4(燃料電池の水素供給システム)

#### 【符号の説明】

1 水素透過膜ユニット

1' 膜反応器

2 水素透過膜

3 水素供給室

3' 反応室

4 水素透過室

5 恒温槽

6 配管

7 開閉バルブ

7' 感温式開閉バルブ

7''' 3方バルブ

8 配管

9 配管

10 開閉バルブ

10''' 3方バルブ

11 配管

12 配管

13 開閉バルブ

13' 感温式開閉バルブ

14 配管

15 開閉バルブ

15' 感温式開閉バルブ

16 配管

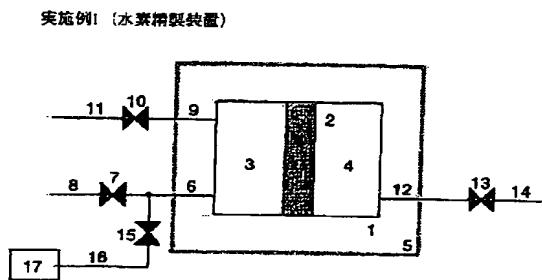
11

12

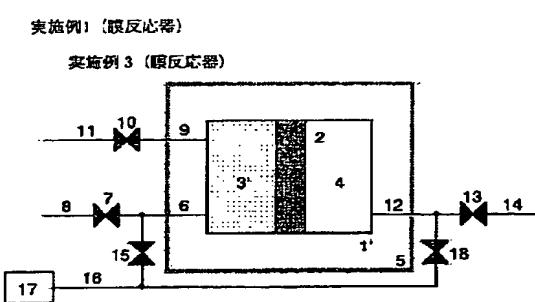
17 真空ポンプ  
18 開閉バルブ  
19 バイパス配管  
20 改質器  
21 配管

22 配管  
23 燃焼室  
24 燃焼室  
25 燃料電池発電ユニット

【図1】

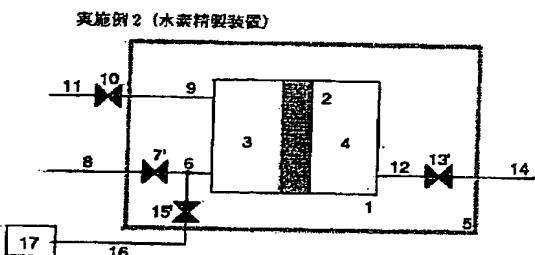


【図3】



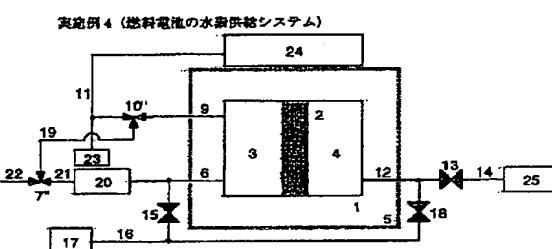
【図2】

実施例2(水素精製装置)



【図4】

実施例4(燃料電池の水素供給システム)



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA01 JA02A JA02C JA53A  
 JA63A JA71 KA12 KA15  
 KA17 KA81 KE22Q KE23Q  
 KE25Q MA06 MB04 MC02  
 MC03 PA01 PB66 PC80  
 4G140 FA02 FB09 FC01 FE01  
 5H027 AA02 BA16